

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-336503

(43)Date of publication of application : 06.12.1994

(51)Int.Cl. C08F 4/654
C08F 10/00

(21)Application number : 05-206345 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.08.1993 (72)Inventor : TOIDA TETSUYA
SHINOZAKI TETSUNORI
KIOKA MAMORU

(30)Priority

Priority number : 04231732 Priority date : 31.08.1992 Priority country : JP
05 75513 01.04.1993 JP

(54) SOLID TITANIUM CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, ITS PRODUCTION, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST, AND METHOD FOR POLYMERIZING OLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject catalyst with which a polymer having a narrow particle size distribution, a low fine-particle content, a high bulk density, and high stereoregularity can be produced, by contacting an Mg compound solution obtained by a specific method with a polyether and contacting the resulting solution with a liquid Ti compound.

CONSTITUTION: A halogenated Mg compound is contacted in a hydrocarbon solvent with a compound in which the Mg compound is soluble and which is selected from alcohols, esters including esters of metal acids, and ethers excluding ones having two or more ether bonds separated by two or more atoms, thereby giving an Mg compound solution. This solution is contacted with a compound having two or more ether bonds separated by two or more atoms. The resulting solution is contacted with a liquid Ti compound to obtain the objective catalyst component comprising as essential ingredients Mg, Ti, the halogen, the polyether, the hydrocarbon, and an electron donor other than the polyether.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3280477

[Date of registration] 22.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-336503

(43) 公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 8 F 4/654
10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平5-206345

(22) 出願日 平成5年(1993)8月20日

(31) 優先権主張番号 特願平4-231732

(32) 優先日 平4(1992)8月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-75513

(32) 優先日 平5(1993)4月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 戸井田 哲也

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 橋 崎 哲 徳

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 木 岡 護

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

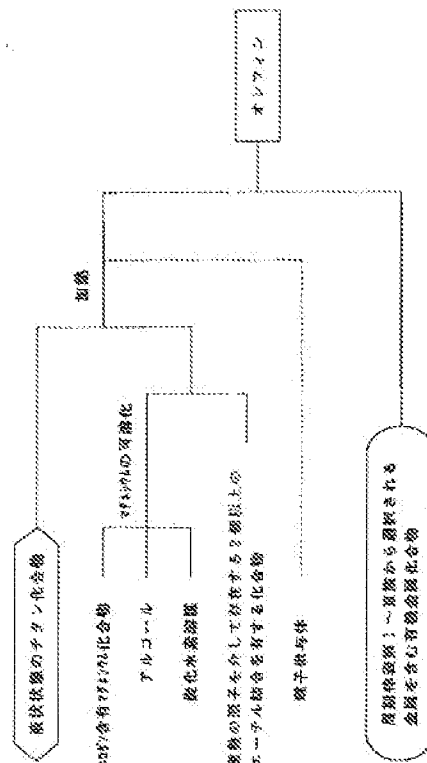
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用固体状チタン触媒成分およびその調製方法、オレフィン重合触媒ならびにオレフィンの重合方法。

(57) 【要約】

【構成】 (a) マグネシウム、(b) チタン、(c) ハロゲン、(d) ポリエーテル、(e) 炭化水素、および (f) 前記 (d) 以外の電子供与体を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分。ハロゲン含有マグネシウム化合物とアルコールとを炭化水素溶媒中で接触させて得られたマグネシウム化合物の溶液と、ポリエーテルとを接触させ、次いで上記で得られた溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させるチタン系固体触媒成分の調製方法。前記固体状チタン触媒成分と、有機アルミニウム化合物触媒成分と、電子供与体とからなるオレフィン重合触媒。前記オレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合方法。

【効果】 粒径が揃い、微粉量が少なく、かつ高密度が高く、しかも立体規則性が高いオレフィン (共) 重合体を高活性で製造しうるオレフィン重合触媒が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) マグネシウム：5～35重量%

(b) チタン：0.3～10重量%

(c) ハロゲン：3.0～7.5重量%

(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%

(e) 炭化水素：0.05～20重量% および

(f) 前記(d)以外の電子供与体：0.05～7重量%を必須成分として含有することを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分。

【請求項2】 前記電子供与体(f)が、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類およびエーテルからなる群より選ばれる、前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化させる化合物である請求項1に記載の固体状チタン触媒成分。

【請求項3】 ハロゲン含有マグネシウム化合物と、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類および、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテルからなる群より選ばれる、前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を溶解しうる化合物とを炭化水素溶媒中で接触させて得られたマグネシウム化合物溶液と、

複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物とを、接触させ、

次いで上記で得られた溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させることを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法。

【請求項4】 ハロゲン含有マグネシウム化合物と、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類および、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテルからなる群より選ばれる、前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を溶解しうる化合物とを炭化水素溶媒中で接触させて得られたマグネシウム化合物溶液と、

複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物とを、接触させ、

次いで上記で得られた溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させた後、さらに電子供与体と接触させることを特徴とするオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法。

【請求項5】 上記アルコールが2-エチルヘキサノールである請求項3または請求項4に記載のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法。

【請求項6】 [I]

(a) マグネシウム：5～35重量%

(b) チタン：0.3～10重量%

(c) ハロゲン：3.0～7.5重量%

(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%

(e) 炭化水素：0.05～20重量% および

(f) 前記(d)以外の電子供与体：0.05～7重量%を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分(A)と、

【II】有機アルミニウム化合物触媒成分(B)と、必要に応じて

【III】電子供与体(C)からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項7】 [I]

(a) マグネシウム：5～35重量%

(b) チタン：0.3～10重量%

(c) ハロゲン：3.0～7.5重量%

(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%

(e) 炭化水素：0.05～20重量% および

(f) 前記(d)以外の電子供与体：0.05～7重量%を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分(A)と、

有機アルミニウム化合物触媒成分(B)との存在下にオレフィンを予備重合してなる予備重合触媒成分と、必要に応じて

【II】有機アルミニウム化合物触媒成分(B)および/または

【III】電子供与体(C)からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項8】 前記電子供与体(f)が、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類およびエーテルからなる群より選ばれる、前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化させる化合物である請求項6または請求項7に記載のオレフィン重合触媒。

【請求項9】 [I]

(a) マグネシウム：5～35重量%

(b) チタン：0.3～10重量%

(c) ハロゲン：3.0～7.5重量%

(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%

(e) 炭化水素：0.05～20重量% および

(f) 前記(d)以外の電子供与体：0.05～7重量%を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分(A)と、

【II】有機アルミニウム化合物触媒成分(B)と、必要に応じて

【III】電子供与体(C)からなるオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【請求項10】 [I]

(a) マグネシウム：5～35重量%

(b) チタン：0.3～10重量%

(c) ハロゲン：3.0～7.5重量%

(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%

(e) 炭化水素 : 0.05~20重量% および
(f) 前記(d)以外の電子供与体 : 0.05~7重量%を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分(A)と、

有機アルミニウム化合物触媒成分(B)との存在下にオレフィンを予備重合してなる予備重合触媒成分と、必要に応じて

[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分(B)および/または

[III] 電子供与体(C)からなるオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【請求項11】 前記電子供与体(f)が、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類およびエーテルからなる群より選ばれる、ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化させる化合物である請求項9または請求項10に記載のオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、オレフィンの単独重合体またはこれらの共重合体を製造するための触媒として用いられる固体状チタン触媒成分およびその調製方法、該固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合触媒ならびに該オレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、エチレンまたは α -オレフィンの単独重合体あるいはエチレン・ α -オレフィン共重合体などのオレフィン重合体を製造するために用いられる触媒として、活性状態のハロゲン化マグネシウムに担持されたチタン化合物を含む触媒が知られている。このようなオレフィン重合触媒としては、マグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体からなる固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分からなる触媒が知られている。

【0003】このようなマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体状チタン触媒成分の製造方法についてはすでに多くの提案があり、この固体状チタン触媒成分を炭素数3以上の α -オレフィンの重合時に使用することにより、高立体規則性を有する重合体を高い収率で製造することができることも知られている。

【0004】例えば、固体状チタン触媒成分の製造方法としては、ハロゲン含有マグネシウム化合物の炭化水素溶液と液状のチタン化合物とを接触させて固体生成物を形成させる方法、あるいは、ハロゲン化マグネシウム化合物とチタン化合物との炭化水素溶液を形成した後、固体生成物を形成させ、この際、該固体生成物の形成を、多価カルボン酸、モノカルボン酸エステル、多価カルボン酸エステル、多価ヒドロキシ化合物エステル、酸無水

物、ケトン、脂肪酸エーテル、脂肪酸カーボネート、アルコキシ基含有アルコール、アリールオキシ基含有アルコール、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物およびP-O-C結合を有する有機リン化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の電子供与体の共存下に行うことが知られている。

【0005】このような固体状チタン触媒成分を調製するに際して、特に電子供与体として多価カルボン酸(例えば、無水フタル酸など)を用いると、粒径が揃い、かつ微粉量が少ないオレフィン(共)重合体を得られる固体状チタン触媒成分を調製できることが知られている。

【0006】本発明者らは、より粒径が揃っており、微粉量が少なく、かつ嵩密度が高いオレフィン(共)重合体を製造しうるTi系オレフィン重合用触媒を得ることを目的として研究を行った結果、(a)マグネシウム、(b)チタン、(c)ハロゲン、(d)複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物、(e)炭化水素、および(f)前記(d)以外の電子供与体を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合触媒は、粒径が揃い、微粉量が少なく、かつ嵩密度が高いオレフィン(共)重合体を高い重合活性で製造しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような現状に鑑みなされたものであつて、高い重合活性でオレフィンを(共)重合することができ、その上、粒径が揃い、微粉量が少なく、かつ嵩密度が高く、しかも立体規則性が高いオレフィン(共)重合体を製造しうる触媒成分となりうるような固体状チタン触媒成分およびその調製方法、該固体状チタン触媒成分を含むオレフィン重合触媒ならびに該オレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分は、

(a) マグネシウム : 5~35重量%

(b) チタン : 0.3~10重量%

(c) ハロゲン : 3.0~7.5重量%

(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 : 0.5~30重量%

(e) 炭化水素 : 0.05~20重量% および

(f) 前記(d)以外の電子供与体 : 0.05~7重量%を必須成分として含有することを特徴としている。

【0009】本発明に係る第1のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法は、ハロゲン含有マグネシウム化合物と、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類および、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテルからなる群より選ばれる、前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を

溶解しうる化合物とを炭化水素溶媒中で接触させて得られたマグネシウム化合物溶液と、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物とを、接触させ、次いで上記で得られた溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させることを特徴としている。

【0010】本発明に係る第2のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法は、ハロゲン含有マグネシウム化合物と、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類および、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテルからなる群より選ばれる、前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を溶解しうる化合物とを、炭化水素溶媒中で接触させて得られたマグネシウム化合物溶液と、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物とを、接触させ、次いで上記で得られた溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させた後、さらに電子供与体と接触させることを特徴としている。

【0011】本発明に係る第1のオレフィン重合触媒は、

[I]

(a) マグネシウム：5～35重量%

(b) チタン：0.3～10重量%

(c) ハロゲン：30～75重量%

(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%

(e) 炭化水素：0.05～20重量% および

(f) 前記(d)以外の電子供与体：0.05～7重量%を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分

(A)と、

[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分(B)と、必要に応じて

[III] 電子供与体(C)とからなることを特徴としている。

【0012】本発明に係る第2のオレフィン重合触媒は、

[I]

(a) マグネシウム：5～35重量%

(b) チタン：0.3～10重量%

(c) ハロゲン：30～75重量%

(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物：0.5～30重量%

(e) 炭化水素：0.05～20重量% および

(f) 前記(d)以外の電子供与体：0.05～7重量%を必須成分として含有する固体状チタン触媒成分

(A)と、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)との存在下にオレフィンを予備重合してなる予備重合触媒成分と、必要に応じて

[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分(B)および/または

[III] 電子供与体(C)とからなることを特徴としてい

る。

【0013】本発明に係るオレフィンの重合方法は、前記第1および第2のオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを重合することを特徴としている。本発明のオレフィン重合触媒を用いると、粒径が揃い、微粉量が少なく、かつ高密度が高く、しかも立体規則性が高いオレフィンの単独重合体あるいは共重合体を高い重合活性で製造することができる。

【0014】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分およびその調製方法、オレフィン重合触媒ならびにオレフィンの重合方法について具体的に説明する。

【0015】なお、本発明において「重合」という語は、単独重合のみならず、共重合を包含した意で用いられることがあり、また「重合体」という語は単独重合体のみならず、共重合体を包含した意で用いられることがある。

【0016】先ず、本発明において固体状チタン触媒成分を調製する際に用いられるハロゲン含有マグネシウム化合物、前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる化合物（アルコール、金属酸エステルを含むエステル類、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテル）、炭化水素溶媒、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物、液状状態のチタン化合物について説明する。

【0017】本発明で用いられるハロゲン含有マグネシウム化合物として具体的には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムのようなアリロキシマグネシウムハライドなどを挙げることができるが、該マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらにこれらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。これらの中では、ハロゲン化マグネシウムが好ましく、特に塩化マグネシウムが好ましい。

【0018】本発明で用いられる前記ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる化合物としては、アルコール、金属酸エステルを含むエステル類および、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテルが挙げられる。

【0019】このようなハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうるアルコールとして具体的には、エチレングリコール、メチルカルビトール、2-メチルペンタノ

ール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、デカノール、ドデカノール、テトラデシルアルコール、ウンデセノール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール；シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノールなどの脂環族アルコール；ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール、 α , α -ジメチルベンジルアルコールなどの芳香族アルコール；n-ブチルセロソルブ、1-ブトキシ-2-プロパノールなどのアルコール；キシ基を含んだ脂肪族アルコールなどを挙げることができる。これらの中では、脂肪族アルコールが好ましく、特に2-エチルヘキサノールが好ましい。

【0020】ハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる、金属酸エステルを含むエステル類および、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテルについては後述する。

【0021】本発明で用いられる炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリ



【0025】(式中、nは $2 \leq n \leq 10$ の整数であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{25}$ は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、任意の $\text{R}^1 \sim \text{R}^{25}$ 、好ましくは $\text{R}^1 \sim \text{R}^{20}$ は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、また主鎖中には炭素以外の原子が含まれていてもよい。)

【0026】このような複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物として、具体的には、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-t-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキ

ド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらの中では、脂肪族炭化水素が好ましく、特にデカンが好ましい。

【0022】本発明で用いられる複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物(以下「ポリエーテル」ということがある)では、これらエーテル結合間に存在する原子は、炭素、ケイ素、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素からなる群から選択される1種以上であり、原子数は2以上である。これらのうちエーテル結合間の原子に比較的高い置換基、具体的には炭素数2以上であり、好ましくは3以上で直鎖状、分岐状、環状構造を有する置換基、より好ましくは分岐状または環状構造を有する置換基が結合しているものが望ましい。また2個以上のエーテル結合間に存在する原子に、複数の、好ましくは3~20、より好ましくは3~10、特に好ましくは3~7の炭素原子が含まれた置換基が結合された化合物が好ましい。

【0023】このような複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物としては、例えば、下記式で示される化合物を挙げることができる。

【0024】

【化1】

シプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジイソプロピル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシシプロパン、

【0027】2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジブトキシシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシシプロパン、2-(1-

メチルブチル) 2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-メチルブチル)-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-t-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、

【0028】2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス(p-メチルフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(p-クロロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(p-フルオロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1,3-ジイソプロトキシプロパン、1,2-ジイソプロトキシプロパン、1,2-ジイソプロトキシエタン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、1,3-ジネオペンチロキシプロパン、2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,1]ノナン、

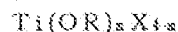
【0029】3,7-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1,1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、1,1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1,3-ジメトキ

シシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシメチル)シラン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-t-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-t-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、i-プロピル-t-ブチルビス(メトキシメチル)シランなどを挙げる事ができる。

【0030】これらの中では、1,3-ジエーテル類が好ましく、特に2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパンが好ましい。

【0031】これらポリエーテル化合物は、2種以上併用して用いることができる。

【0032】本発明で用いられる液状状態のチタン化合物としては、例えば、下記式で表される4価のハロゲン含有チタン化合物を挙げる事ができる。



(但し式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq m < 4$ である。)このようなハロゲン含有チタン化合物として具体的には、 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 などのテトラハロゲン化チタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ 、 $\text{Ti}(\text{Oiso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}$ などのトリハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ などのジハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ などのモノハロゲン化アルコキシチタン； $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{Oiso-C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O-2-エチルヘキシル})_4$ などのテトラアルコキシチタンなどを挙げる事ができる。これらの中では、テトラハロゲン化チタンが好まし

く、特に四塩化チタンが好ましい。

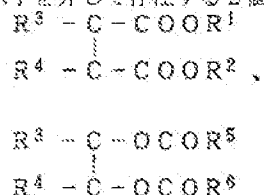
【0033】これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、混合物の形で用いてもよい。あるいは上記したような炭化水素溶媒に希釈して用いてもよい。本発明で用いられるハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる、エステル類（金属酸エステルを含む）および複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテル類としては下記のような化合物が挙げられる。

【0034】このようなエステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2~18の有機酸エステル類が挙げられる。

【0035】また金属酸エステルとしては、チタン酸エステル、バナジン酸エステル、ニオブ酸エステルおよびジルコニウム酸エステルなどが挙げられる。チタン酸エステルとしては、オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸*n*-プロピル、オルトチタン酸*i*-プロピル、オルトチタン酸*n*-ブチル、オルトチタン酸*i*-ブチル、オルトチタン酸*n*-アミル、オルトチタン酸2-エチルヘキシル、オルトチタン酸*n*-オクチル、オルトチタン酸フェニルおよびオルトチタン酸シクロヘキシルなどのオルトチタン酸エステル；ポリチタン酸メチル、ポリチタン酸エチル、ポリチタン酸*n*-プロピル、ポリチタン酸*i*-プロピル、ポリチタン酸*n*-ブチル、ポリチタン酸*i*-ブチル、ポリチタン酸*n*-アミル、ポリチタン酸2-エチルヘキシル、ポリチタン酸*n*-オクチル、ポリチタン酸フェニルおよびポリチタン酸シクロヘキシルなどのポリチタン酸エステル類が挙げられる。

【0036】またバナジン酸エステル、ニオブ酸エステルおよびジルコニウム酸エステルとしては、上記のようなチタン酸エステルのチタンをバナジウム、ニオブまたはジルコニウムに置換えたものが挙げられる。

【0037】さらに複数の原子を介して存在する2個以



上のエーテル結合を有する化合物以外のエーテル類としては、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類が挙げられる。

【0038】本発明では、固体状チタン触媒成分を調製するに際して、前記アルコール、エステル、エーテル以外の電子供与体（g）を用いることもできる。

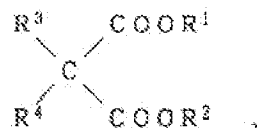
【0039】このような電子供与体（g）としては、上記以外のアルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシラン類、アンモニウム類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアノート類などが挙げられる。

【0040】具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6~20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トリアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類；酢酸*N,N*-ジメチルアミド、安息香酸*N,N*-ジエチルアミド、トルイル酸*N,N*-ジメチルアミドなどの酸アミド類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンズニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などを例示することができる。

【0041】また有機酸エステルとしては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げる事ができる。

【0042】

【化2】



【0043】(式中、 R^1 は置換または非置換の炭化水素基、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素または置換または非置換の炭化水素基、 R^5 、 R^6 は、水素あるいは置換または非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、 R^3 と R^4 とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基 $R^1 \sim R^6$ が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえば、 $C-O$ 、 $C=O$ 、 $COOR$ 、 $COOH$ 、 OH 、 SO_3H 、 $-C=N$ 、 $-C-$ 、 NH_2 などの基を有する。)このような、多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

【0044】好ましい具体例としては、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、3,4-フランジカルボン酸ジブチルなどが挙げられる。

【0045】特に好ましい多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル類を例示することができる。これらの電子供与体の中では、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物を用いることが好ましい。

【0046】次に本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法について説明する。なお、ここではハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる化合物としてアルコールを用いた例を示す。

【0047】本発明のオレフィン重合用固体状チタン触媒成分の調製方法では、まず、上記炭化水素溶媒中で、上記ハロゲン含有マグネシウム化合物と上記アルコールとを接触させ、ハロゲン含有マグネシウム化合物が、アルコールと炭化水素との混合溶媒中に溶解された均一溶液(マグネシウム化合物溶液)を調製する。

【0048】この際、アルコールは、ハロゲン含有マグネシウム化合物1モルに対して、1~40モル、好ましくは1.5~20モルの量で用いられ、炭化水素溶媒は、ハロゲン含有マグネシウム化合物1モルに対して、1~30モル、好ましくは1.5~15モルの量で用いられる。接触温度は、65~300℃、好ましくは100~200℃であり、接触時間は、15~300分、好ましくは30~120分であることが望ましい。

【0049】次に、上記マグネシウム化合物溶液と、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物とを接触させ均一溶液(マグネシウム-ポリエーテル溶液)を調製する。

【0050】この際、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物は、マグネシウム化

合物溶液中のハロゲン含有マグネシウム化合物1モルに対して、0.01~1.0モル、好ましくは0.1~0.5モルの量で用いられる。接触温度は、-20~300℃、好ましくは20~200℃であり、接触時間は、5~240分、好ましくは10~120分であることが望ましい。

【0051】次に、上記マグネシウム-ポリエーテル溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させ、ハロゲン含有マグネシウム化合物と液状状態のチタン化合物とを含む混合液(マグネシウム-チタン溶液)を調製する。

【0052】この際、液状状態のチタン化合物は、マグネシウム-ポリエーテル溶液中のマグネシウム1グラム原子に対し、2~100グラム原子、好ましくは4~50グラム原子の量で用いられる。また、接触温度は、-70~200℃、好ましくは-70~50℃であり、接触時間は、5~300分、好ましくは30~180分であることが望ましい。

【0053】次に、上記のようにして得られたマグネシウム-チタン溶液を20~300℃、好ましくは50~150℃に加熱することにより固体状チタン触媒成分が炭化水素溶媒中に懸濁された状態で得られる。この際、加熱時間は10~360分、好ましくは30~300分であることが望ましい。

【0054】本発明では、マグネシウム-ポリエーテル溶液と、液状状態のチタン化合物とを接触させた後に、マグネシウム-チタン溶液と電子供与体とを接触させてもよい。電子供与体を接触させる場合には、マグネシウム-チタン溶液を加熱した後に接触させることが好ましい。ここで電子供与体として複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物を用いる場合は、上記のマグネシウム-ポリエーテル溶液を調製する際に用いた、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物と同一でも異なってもよい。

【0055】この際、電子供与体は、マグネシウム化合物1モルに対して、0.01~5モル、好ましくは0.1~1モルの量で用いられる。本発明では、上記懸濁液を濾過などによって固液分離し、固体部(固体状チタン触媒成分)を採取した後、さらに該固体部と液状状態のチタン化合物とを接触させてもよい。また得られた固体状チタン触媒成分は、炭化水素溶媒で洗浄することが好ましい。

【0056】このようにして得られた固体状チタン触媒成分は、炭化水素溶媒中に懸濁してオレフィン重合用触媒成分として用いることもできるが、この懸濁液から濾過などによって固液分離した後、乾燥させて用いてもよい。

【0057】上記のようにして得られる固体状チタン触媒成分は、

(a) マグネシウム：5~35重量%

- (b) チタン : 0.3~10重量%
 (c) ハロゲン : 3.0~7.5重量%
 (d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物 : 0.5~3.0重量%、
 (e) 炭化水素 : 0.05~2.0重量% および
 (f) 前記(d)以外の電子供与体 : 0.05~7重量%を必須成分として含有している。

【0058】なお、前記電子供与体(f)は、具体的には、前記したようなハロゲン含有マグネシウム化合物を可溶化しうる、アルコール、エステル類(金属酸エステルを含む)およびエーテル類などが挙げられる。

【0059】このようなオレフィン重合用固体状チタン触媒成分において、(a) マグネシウムは5~35重量%、好ましくは8~30重量%、より好ましくは10~28重量%、さらに好ましくは12~25重量%の量で含有され、(b) チタンは0.3~10重量%、好ましくは0.5~8重量%、より好ましくは0.8~6重量%、さらに好ましくは1~5重量%の量で含有され、(c) ハロゲンは3.0~7.5重量%、好ましくは3.5~7.5重量%、より好ましくは3.8~7.2重量%、さらに好ましくは4.0~7.0重量%の量で含有されていることが望ましい。

【0060】また、(d) 複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物は0.5~3.0重量%、好ましくは1~2.7重量%、より好ましくは3~2.5重量%、さらに好ましくは5~2.3重量%の量で含有され、(e) 炭化水素は0.05~2.0重量%、好ましくは0.1~1.5重量%、より好ましくは1~1.2重量%、さらに好ましくは2~1.0重量%の量で含有され、(f) 前記(d)以外の電子供与体は0.05~7重量%、好ましくは0.1~5重量%、より好ましくは0.15~4重量%、さらに好ましくは0.2~3重量%の量で含有されていることが望ましい。

【0061】本発明に係るオレフィン重合用固体状チタン触媒成分において、炭化水素の量が2.0重量%を超えると、触媒粒子間の凝集が起こり、触媒の粒子性状が悪化することがあり、また得られる重合体の粒子性状が悪化することがある。一方、炭化水素の量が0.05重量%未満であると、触媒の粒子性状が悪化するとともに重合活性が低下し、さらに得られる重合体の立体規則性も低下することがあり、また得られる重合体の高密度が低下し、微粉が増加することがある。

【0062】上記組成は、得られた固体状チタン触媒成分を大量のヘキサンで充分洗浄し、0.1~1 Torr、室温の条件下で2時間以上乾燥した後、ICP(原子吸光分析)、GCなどにより測定し決定される。

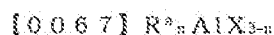
【0063】なお、本発明の固体状チタン触媒成分には、前記成分(a)~(f)以外の他の成分、たとえば担体などが含まれていてもよく、このような他の成分は、5.0重量%以下、好ましくは4.0重量%以下、より

好ましくは3.0重量%以下、さらに好ましくは2.0重量%以下の量で含まれていることが望ましい。

【0064】上記のようにして得られるオレフィン重合用固体状チタン触媒成分は、例えば、後述する有機アルミニウム化合物などの、周期律表第I族~第III族金属の有機金属化合物からなる触媒成分と組み合わせることでオレフィン重合触媒として用いられる。

【0065】次に、本発明のオレフィン重合触媒について説明する。本発明に係る第1のオレフィン重合触媒は、前記のような固体状チタン触媒成分(A)と、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)と、必要に応じて、電子供与体(C)とから形成されている。

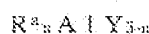
【0066】図1および図2に本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程の説明図を示す。本発明のオレフィン重合触媒を形成する有機アルミニウム化合物触媒成分(B)としては、例えば、下記式で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(但し式中、Rⁿは炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは1~3である。)上記式において、Rⁿは炭素数1~12の炭化水素基、例えば、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0068】このような有機アルミニウム化合物として具体的には、以下のような化合物が用いられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソブチルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0069】また有機アルミニウム化合物として、下記式で示される化合物を用いることもできる。

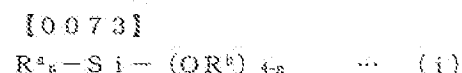


(但し式中、 R^a は上記と同様であり、 Y は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 n は1~2であり、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^a は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。)このような有機アルミニウム化合物として具体的には、以下のような化合物が用いられる。

【0070】(i) $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、(ii) $R^a_n Al(OSiR^c_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $Et_2 Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al(OSiEt_3)$ など、(iii) $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $Et_2 AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlOAl(iso-Bu)_2$ など、(iv) $R^a_n Al(NR^e)_2$ で表される化合物、例えば、 $Me_2 AlNEt_2$ 、 $Et_2 AlNHMe$ 、 $Me_2 AlNHEt$ 、 $Et_2 AlN(Me_3Si)_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlN(Me_3Si)_2$ など、(v) $R^a_n Al(SiR^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $(iso-Bu)_2 AlSiMe_3$ など、(vi) $R^a_n Al(N(R^g)AlR^h_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、 $Et_2 AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ など。

【0071】上記のような有機アルミニウム化合物として、 $R^a_3 Al$ 、 $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$ 、 $R^a_n Al(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができる。

【0072】本発明のオレフィン重合用触媒を形成する好ましい電子供与体(C)としては、例えば、前記固体状チタン触媒成分(A)を調製する際に用いた電子供与体および下記式(i)で示されるケイ素化合物を挙げる事ができる。



(式中、 n は1、2または3であり、 n が1のとき、 R^a は2級または3級の炭化水素基であり、 n が2または3のとき、 R^a の少なくとも1つは2級または3級の炭化水素基であり、 R^a は同一であっても異なってもよく、 R^b は炭素数1~4の炭化水素基であって、 $4-n$ が2または3であるとき、 R^b は同一であっても異なってもよい。)上記式(i)で示されるケイ素化合物において、2級または3級の炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、置換基を有するこれらの基あるいはSiに隣接する炭素が2級または3級である炭化水素基が挙げられる。より具体的に、置換シクロペンチル基としては、

2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2- n -ブチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基、2,4-ジメチルシクロペンチル基、2,5-ジメチルシクロペンチル基、2,3-ジエチルシクロペンチル基、2,3,4-トリメチルシクロペンチル基、2,3,5-トリメチルシクロペンチル基、2,3,4-トリエチルシクロペンチル基、テトラメチルシクロペンチル基、テトラエチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を例示することができる。

【0074】置換シクロペンテニル基としては、2-メチルシクロペンテニル基、3-メチルシクロペンテニル基、2-エチルシクロペンテニル基、2- n -ブチルシクロペンテニル基、2,3-ジメチルシクロペンテニル基、2,4-ジメチルシクロペンテニル基、2,5-ジメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンテニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンテニル基、テトラメチルシクロペンテニル基、テトラエチルシクロペンテニル基などのアルキル基を有するシクロペンテニル基を例示することができる。

【0075】置換シクロペンタジエニル基としては、2-メチルシクロペンタジエニル基、3-メチルシクロペンタジエニル基、2-エチルシクロペンタジエニル基、2- n -ブチルシクロペンタジエニル基、2,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,4-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,5-ジメチルシクロペンタジエニル基、2,3-ジエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル基、2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル基、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル基などのアルキル基を有するシクロペンタジエニル基を例示することができる。

【0076】またSiに隣接する炭素が2級炭素である炭化水素基としては、 i -プロピル基、 s -ブチル基、 s -アミル基、 α -メチルベンジル基などを例示することができる。Siに隣接する炭素が3級炭素である炭化水素基としては、 t -ブチル基、 t -アミル基、 α 、 α' -ジメチルベンジル基、アドマンチル基などを例示することができる。

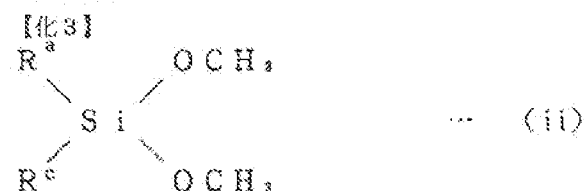
【0077】このような式(i)で示されるケイ素化合物は、 n が1である場合には、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、 iso -ブチルトリエトキシシラン、 t -ブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシランなどのトリアルコキシ

シラン類が例示される。

【0078】 n が2である場合には、ジシクロペンチルジエトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類が例示される。

【0079】 n が2である場合には、式(i)で示されるケイ素化合物は、下記式(ii)で示されるジメトキシ化合物であることが好ましい。

【0080】



【0081】式中、 R^a および R^c は、それぞれ独立に、シクロペンチル基、置換シクロペンチル基、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、あるいは、Siに隣接する炭素が2級炭素または3級炭素である炭化水素基を示す。

【0082】このような式(ii)で示されるケイ素化合物としては、たとえば、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジ*t*-ブチルジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、

【0083】ジ(2,5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2-*n*-ブチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-

トリエチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラメチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(テトラエチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(3-メチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-エチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2-*n*-ブチルシクロペンタニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3-ジエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、

【0084】ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4-トリエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(2,3,4,5-テトラエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ(1,2,3,4,5-ペンタエチルシクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ジ*t*-アミル-ジメトキシシラン、ジ(α , α' -ジメチルベンジル)ジメトキシシラン、ジ(アドマンチル)ジメトキシシラン、アドマンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、シクロペンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ*s*-ブチルジメトキシシラン、ジ*s*-アミルジメトキシシラン、イソプロピル-*s*-ブチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0085】 n が3である場合には、トリシクロペンチルジメトキシシラン、トリシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルジメトキシシラン、シクロペンチルジエチルジメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類などが挙げられる。

【0086】本発明に係る第2のオレフィン重合触媒は、[I] 前記固体状チタン触媒成分(A)と、有機アルミニウム化合物触媒成分(B)との存在下にオレフィンを予備重合してなる予備重合触媒成分と、必要に応じて、[II] 有機アルミニウム化合物触媒成分(B)および/または[III] 電子供与体(C)から形成されている。

【0087】前記予備重合触媒成分は、固体状チタン触媒成分(A)と、有機アルミニウム化合物触媒成分

(B)との存在下、固体状チタン触媒成分(A) 1g 当り0.1~1000g、好ましくは0.3~500g、特に好ましくは1~200gの量でオレフィンを予備重合させることにより形成される。

【0088】予備重合では、後述する本重合における系

内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。予備重合における固体状チタン触媒成分(A)の濃度は、後述する不活性化炭化水素媒体1リットル当り、チタン原子換算で、通常約0.001~200ミリモル、好ましくは約0.01~50ミリモル、特に好ましくは0.1~20ミリモルの範囲とすることが望ましい。

【0089】有機アルミニウム化合物触媒成分(B)の量は、固体状チタン触媒成分(A)1g当り0.1~1000g、好ましくは0.3~500gの重合体が生成するような量であればよく、固体状チタン触媒成分

(A)中のチタン原子1モル当り、通常約0.1~300モル、好ましくは約0.5~100モル、特に好ましくは1~50モルの量であることが望ましい。

【0090】本発明では必要に応じて、予備重合に上述の複数の原子を介して存在する2個以上のエーテル結合を有する化合物あるいは後述するような電子供与体

(h)を用いることもできる。この際には、これらの化合物は、固体状チタン触媒成分(A)中のチタン原子1モル当り、0.1~50モル、好ましくは0.5~30モル、さらに好ましくは1~10モルの量で用いられる。

【0091】予備重合は、不活性化炭化水素媒体にオレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行うことができる。この際用いられる不活性化炭化水素媒体としては、具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、あるいはこれらの混合物などを挙げることができ

る。これらの不活性化炭化水素媒体のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。このように、不活性化炭化水素媒体を用いる場合、予備重合はバッチ式で行うことが好ましい。また、オレフィン自体を溶媒に予備重合を行うこともできるし、実質的に溶媒のない状態で予備重合することもできる。

【0092】予備重合で使用されるオレフィンは、後述する本重合で使用されるオレフィンと同一であっても、異なってもよく、具体的には、プロピレンであることが好ましい。

【0093】予備重合の際の反応温度は、通常約-20~+100℃、好ましくは約-20~+80℃、さらに好ましくは0~+40℃の範囲であることが望ましい。なお、予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。このような分子量調節剤は、予備重合により得られる重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、約0.2dl/g以上、好ましくは約0.5~1.0dl/gになるような量で用いることが望ましい。

【0094】予備重合は、上記のように、固体状チタン触媒成分1g当り約0.1~1000g、好ましくは約0.3~500g、特に好ましくは1~200gの重合体が生成するように行うことが望ましい。

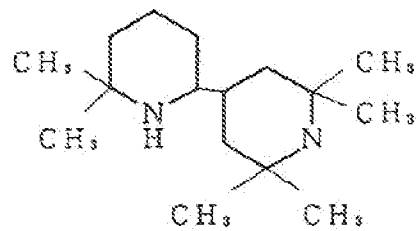
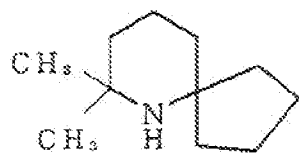
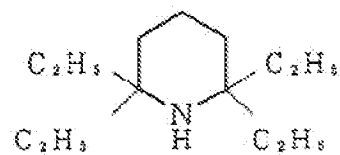
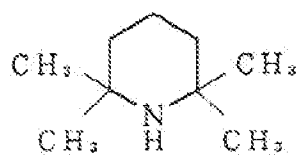
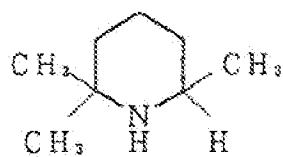
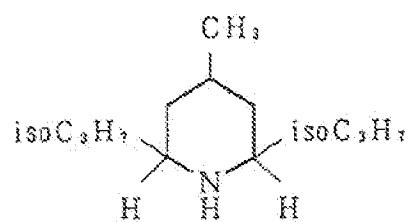
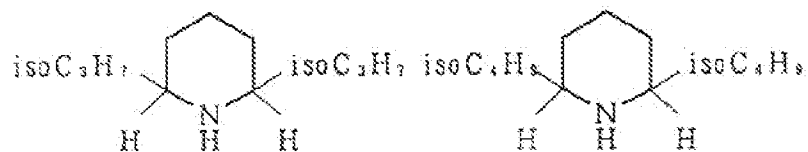
【0095】予備重合に用いることができる電子供与体(h)としては、窒素含有化合物、酸素含有化合物、燐含有化合物などを挙げることができる。このような窒素含有化合物としては、具体的には、以下に示すような化合物を用いることができる。

【0096】

【化4】

23

24



【0097】

【化5】

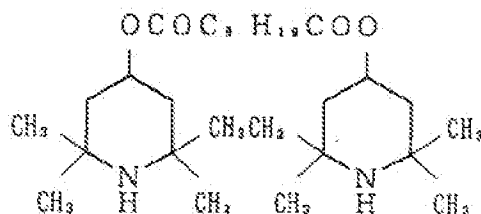
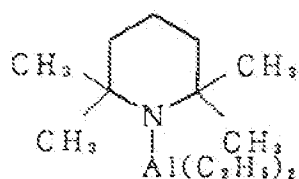
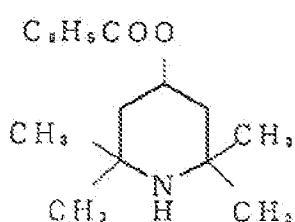
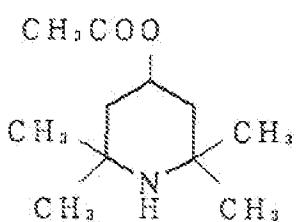
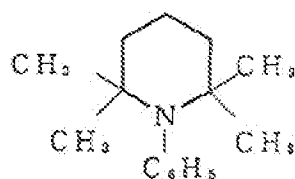
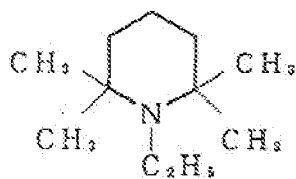
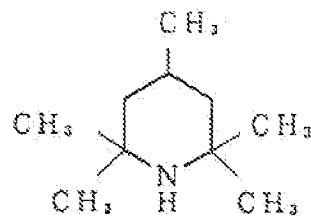
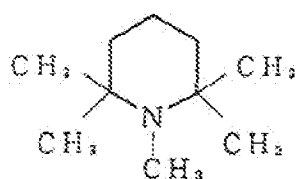
30

40

50

25

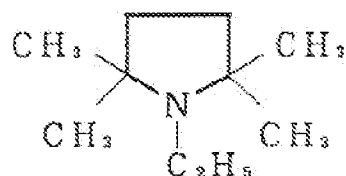
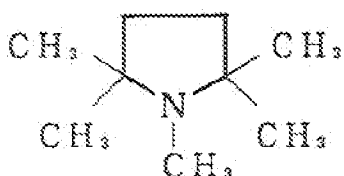
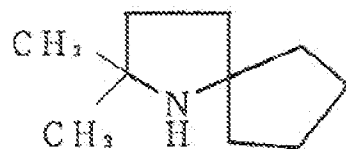
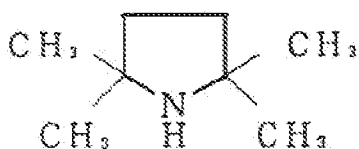
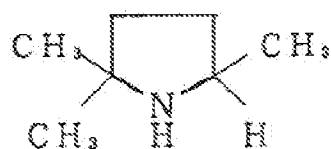
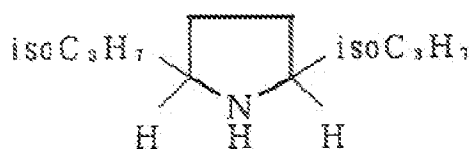
26



【0098】などの2,6-置換ピペリジン類:

【化6】

【0099】

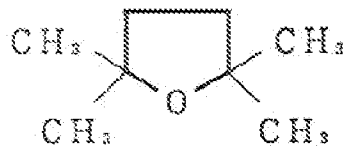
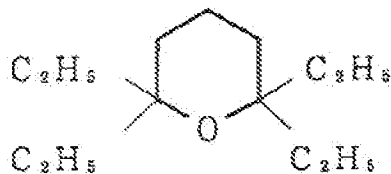
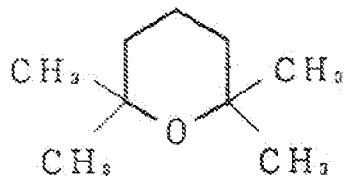


【0100】などの2,5-置換ピペリジン類: N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類: 1.

3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類など。

【0101】燐含有化合物としては、具体的には、以下

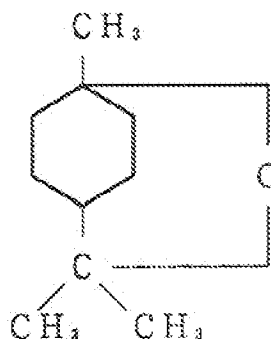
に示すような亜リン酸エステル類を用いることができる。トリエチルホスファイト、トリ*n*-プロピルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリエチルホスファイト、ジエチル*n*-プロピルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトな



【0104】などの2,6-置換テトラヒドロピラン類；

【0105】

【化8】



【0106】などの2,5-置換テトラヒドロピラン類など。本発明に係るオレフィン重合触媒は、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法のいずれにおいても使用することができる。

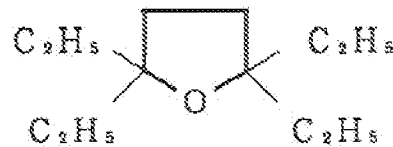
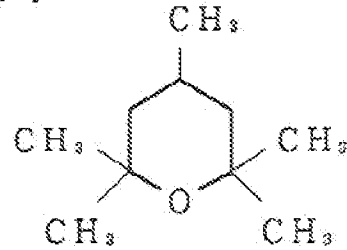
【0107】重合に用いられるオレフィンとしては、エチレン、および炭素数が3～20のオレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン；炭素数が5～20の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボ

どの亜リン酸エステル類など。

【0102】また、酸素含有化合物としては、以下に示すような化合物を用いることができる。

【0103】

【化7】



ルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

【0108】本重合が液相重合の反応形態を採る場合、反応溶媒としては、上述の予備重合の際に用いた不活性炭化水素と同様の不活性炭化水素を用いることもできるし、反応条件下において液状のオレフィンを用いることもできる。

【0109】本発明に係るオレフィン重合触媒を用いた重合においては、固体状チタン触媒成分（A）（または予備重合触媒成分）は、重合容積1リットル当りTi原子に換算して、通常は約0.001～0.5ミリモル、好ましくは約0.005～0.1ミリモルの量で用いられる。また、有機アルミニウム化合物触媒成分（B）は、重合系中の固体状チタン触媒成分（A）（または予備重合触媒成分）中のチタン原子1モルに対し、金属原子が、通常約1～2000モル、好ましくは約5～500モルとなるような量で用いられる。必要に応じて用いられる電子供与体（C）は、有機アルミニウム化合物成分（B）の金属原子1モルに対し、通常約0.001モル～10モル、好ましくは0.01モル～2モルとなるような量で用いられる。

【0110】本重合時に、水素を用いれば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフローレートの大きい重合体が得られる。本発明において、オレフィンの重合温度は、通常、約20～200℃、好ましくは約50～150℃に、圧力は、通常、常圧～100kg/cm²、好ましくは約2～50kg/cm²に設定される。本発明の重合方法においては、重合を、回分式、半連続式、連続式の何れの方法においても行うことができる。さらに重合を、反応条件を変えて2段以上に分けて行うこともできる。

【0111】上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、オレフィンを重合または共重合させることにより、極限粘度 $[\eta]$ が0.01～100dl/g、好ましくは0.1～50dl/gの重合体を得ることができる。

【0112】上記のようにして得られたオレフィン系重合体には、必要に応じて耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、核剤、顔料、染料、無機あるいは有機充填剤などを配合することもできる。

【0113】なお本発明のオレフィン重合触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

【0114】

【発明の効果】本発明のオレフィン重合触媒は、高い重合活性でオレフィンを重合することができる。また、本発明のオレフィン重合触媒は、粒径が揃い、微粉量が少なく、かつ嵩密度が高く、しかも立体規則性が高いオレフィン(共)重合体を製造することができる。

【0115】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0116】

【実施例1】

〔固体状チタン触媒成分[A]の調製〕無水塩化マグネシウム95.2g、デカン42.2mlおよび2-エチルヘキシルアルコール390.6gを130℃で2時間加熱し均一溶液(マグネシウム化合物溶液)とした後、この溶液中に2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン31.1gを添加し、さらに130℃にて1時間撹拌混合を行い、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンをこの均一溶液に接触させた。

【0117】このようにして得られた均一溶液(マグネシウム-ポリエーテル溶液)を室温に冷却した後、この均一溶液75mlを-20℃に保持した四塩化チタン200ml中に1時間にわたって全量滴下装入了。装入終了後この混合液(マグネシウム-チタン溶液)の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところで、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン4.04gを添加し、これにより2時間同温

度にて撹拌下保持した。その後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱した。加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンにて、洗液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分[A]は、デカンスラリーとして保存したが、この内一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分[A]の組成は、チタン2.2重量%、マグネシウム15重量%、塩素60重量%、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン17.3重量%、デカン5.4重量%および2-エチルヘキサノール(2-エチルヘキシル基)0.1重量%であった。

【0118】〔重合〕内容積2リットルのオートクレーブに精製ヘキサン750mlを装入し、60℃、プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム0.75ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(CMMS)0.075ミリモルおよび固体状チタン触媒成分[A]をチタン原子換算で0.0075ミリモル装入了た。

【0119】装入後、水素200mlを導入し70℃に昇温した後に2時間プロピレンの重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm²-Gに保った。重合終了後、生成固体を含むスラリーを濾過し白色固体と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状固体重合体の収量は、31.8gであり沸騰ヘプタンによる抽出残率98.91%、MFRは3.60dg/min、見掛け比重は0.40g/mlであった。一方液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体3.6gを得た。したがって、活性は42500g-PP/mmole-Tiであり、全体におけるI.I.(t.I.I.)は98.4%であった。

【0120】

【実施例2】

〔予備重合触媒成分[B]の調製〕400mlの撹拌器付き四ツ口ガラス製反応器に窒素雰囲気下、精製ヘキサン100ml、トリエチルアルミニウム3ミリモルおよび上記実施例1で調製した固体状チタン触媒成分[A]をチタン原子換算で1.0ミリモル添加した後、3.2リットル/時間の速度でプロピレンを1時間反応器に供給した。重合温度は20℃に保った。

【0121】プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を2回行った後、精製ヘキサンで再懸濁し、触媒瓶に全量移液して予備重合触媒成分[B]を得た。

【0122】〔重合〕内容積2リットルのオートクレーブに精製n-ヘキサン750mlを装入し、60℃、プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム0.75ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.75

ミリモルおよび予備重合触媒成分〔B〕をチタン原子換算で0.0075ミリモル装入した。

【0123】装入後、水素200mlを導入し70℃に昇温した後、これを2時間保持してプロピレンの重合を行った。重合中の圧力は7kg/cm²-Gに保った。重合終了後、生成固体を含むスラリーを濾過し白色粉末と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状固体重合体の収量は、398gであり沸騰ヘプタンによる抽出残率99.0%、MFRは4.0dg/min、見掛け比重は0.42g/mlであった。一方液相部の濃縮により溶媒可溶性重合体1.2gを得た。したがって、活性は53100g-PP/mmole-Tiであり、全体における1.1(t.1.1.)は98.7%であった。

【0124】

【実施例3】

〔固体状チタン触媒成分〔C〕の調製〕110℃で、2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを0.81g加えた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分〔C〕を調製した。得られた固体状チタン触媒成分〔C〕の組成分析結果を表2に示す。

【0125】〔重合〕固体状チタン触媒成分〔C〕を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0126】

【実施例4】

〔予備重合触媒〔D〕の調製〕固体状チタン触媒成分〔C〕を用いた以外は実施例2と同様にして予備重合を行い予備重合触媒〔D〕を調製した。

【0127】〔重合〕予備重合触媒〔D〕を用いた以外は実施例2と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0128】

【実施例5】

〔固体状チタン触媒成分〔E〕の調製〕-20℃から110℃への昇温を2時間かけて行い、110℃で2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを0.81g添加した以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分〔E〕を調製した。得られた固体状チタン触媒成分〔E〕の組成分析結果を表2に示す。

【0129】〔重合〕固体状チタン触媒成分〔E〕を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0130】

【実施例6】

〔固体状チタン触媒成分〔F〕の調製〕塩化マグネシウム溶液に加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンの量を24.9gとし、110℃で加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを1.62gとした以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分〔F〕を調製した。得られ

た、固体状チタン触媒成分〔F〕の組成分析結果を表2に示す。

【0131】〔重合〕固体状チタン触媒成分〔F〕を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0132】

【実施例7】

〔固体状チタン触媒成分〔G〕の調製〕塩化マグネシウム溶液に加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを24.0gとし、110℃で加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンを1.62gとした以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分〔G〕を調製した。得られた固体状チタン触媒成分〔G〕の組成分析結果を表2に示す。

【0133】〔重合〕固体状チタン触媒成分〔G〕を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0134】

【比較例1】

〔固体状チタン触媒成分〔H〕の調製〕塩化マグネシウム溶液に加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンの代わりに無水フタル酸を21.3gを加え、110℃で加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンの代わりにフタル酸ジイソブチルを5.22g加えた以外は実施例1と同様にして、固体状チタン触媒成分〔H〕を調製した。

【0135】〔重合〕固体状チタン触媒成分〔H〕を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0136】

【実施例8】

〔固体状チタン触媒成分〔I〕の調製〕無水塩化マグネシウム95.2g、テトラヒドロフラン1600mlおよびデカン305mlを加熱還流させて均一溶液とした後、この溶液中に2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン31.1gを添加し、さらに、1時間加熱還流した。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持した四塩化チタン200ml中にこの均一溶液の75mlを1時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を3時間かけて60℃に昇温し、60℃に達したところで2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン2.02gを添加し、これより2時間間温度にて攪拌保持した。その後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、2時間かけて110℃に昇温し、2時間加熱した後、再び熱濾過にて固体部を採取した。この固体部をさらに275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、110℃で2時間加熱し、加熱終了後、熱濾過にて固体部を採取した。110℃のデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン

化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体を乾燥し固体状チタン触媒成分【I】を得た。得られた固体状チタン触媒成分【I】の組成分析結果を表2に示す。

【0137】〔重合〕固体状チタン触媒成分【I】を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0138】

【実施例9】

〔固体状チタン触媒成分【J】の調製〕無水塩化マグネシウム62.0g、デカン469mlおよびチタンテトラブトキシド469mlを130℃で2時間加熱して均一溶液とした後、この溶液中に2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン20.2gを添加し、さらに、130℃で1時間保持した。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持した四塩化チタン200ml中にこの均一溶液の115mlを1時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところで2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン4.04gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。その後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、110℃に昇温し、2時間加熱した。加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体を乾燥し固体状チタン触媒成分【J】を得た。得られた固体状チタン触媒成分【J】の組成分析結果を表2に示す。

【0139】〔重合〕固体状チタン触媒成分【J】を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0140】

【実施例10】

〔固体状チタン触媒成分【K】の調製〕無水塩化マグネシウム62.0g、デカン400ml、2-エチルヘキサンオール309.6mlおよびチタンテトラブトキシド228.4mlを130℃で2時間加熱して均一溶液とした後、この溶液中に2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン20.2gを添加し、さらに、130℃で1時間保持した。このようにして得られた均一溶液を室温に冷却した後、-20℃に保持した四塩化チタン200ml中にこの均一溶液の115mlを1時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところで2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン4.04gを添加し、これより2時間同温度にて攪拌保持した。その後、熱濾過にて固体部を採取

し、この固体部を275mlの四塩化チタンに再懸濁させた後、110℃に昇温し、2時間加熱した。加熱終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカンおよびヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体を乾燥し固体状チタン触媒成分【K】を得た。得られた固体状チタン触媒成分【K】の組成分析結果を表2に示す。

【0141】〔重合〕固体状チタン触媒成分【K】を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0142】

【比較例2】

〔固体状チタン触媒成分【L】の調製〕塩化マグネシウム溶液に加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンの代わりに無水フタル酸を21.3g加え、110℃で加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンの代わりにフタル酸ジイソブチルを2.61g加えた以外は実施例8と同様にして固体状チタン触媒成分【L】を得た。

【0143】〔重合〕固体状チタン触媒成分【L】を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0144】

【比較例3】

〔固体状チタン触媒成分【M】の調製〕塩化マグネシウム溶液に加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンの代わりに無水フタル酸を11.8g加え、110℃で加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンの代わりにフタル酸ジイソブチルを3.39g加えた以外は実施例9と同様にして固体状チタン触媒成分【M】を得た。

【0145】〔重合〕固体状チタン触媒成分【M】を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0146】

【比較例4】

〔固体状チタン触媒成分【N】の調製〕塩化マグネシウム溶液に加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンの代わりに無水フタル酸を11.8g加え、110℃で加える2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパンの代わりにフタル酸ジイソブチルを3.39g加えた以外は実施例10と同様にして固体状チタン触媒成分【N】を得た。

【0147】〔重合〕固体状チタン触媒成分【N】を用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。結果を表1に示す。

【0148】

【表1】

表 1

	電子供与体	活 性 g-PP/mm-Ti	t-l. l. (%)	MFR dg/min.	見かけ嵩比重 g/ml
実施例 1	CMMS	42,500	98.4	3.6	0.40
実施例 2	CMMS	53,100	98.7	4.0	0.42
実施例 3	CMMS	50,600	98.1	4.0	0.39
実施例 4	CMMS	53,100	98.7	4.0	0.42
実施例 5	CMMS	53,900	98.2	1.9	0.42
実施例 6	CMMS	48,600	98.5	2.2	0.42
実施例 7	CMMS	52,500	98.4	2.3	0.44
実施例 8	CMMS	38,600	98.0	4.5	0.40
実施例 9	CMMS	39,800	98.2	5.0	0.41
実施例 10	CMMS	40,200	98.1	4.2	0.40
比較例 1	CMMS	24,300	98.0	5.2	0.45
比較例 2	CMMS	20,100	97.6	6.1	0.42
比較例 3	CMMS	21,500	97.7	6.2	0.41
比較例 4	CMMS	22,000	97.5	7.0	0.40

【0149】

【表2】

表 2

固体状触媒成分	Mg	Ti	Cl	IPAMP	デカン	2-イソプロピル基
[A]	15	2.2	60	17.3	5.3	0.2
[C]	15	2.7	58	19.3	4.8	0.2
[E]	18	2.2	59	15.3	5.3	0.2
[F]	17	2.3	62	11.6	6.8	0.3
[G]	16	2.4	63	10.9	7.4	0.3
[I]	18	2.0	62	15.2	2.6	0.2 *
[J]	16	3.0	58	17.6	5.2	0.2 **
[K]	17	3.2	59	16.3	4.2	0.2 ***

IPAMP : 2-イソペンチル-2-イソプロピル-1,3-ジメチキシプロパン

* テトラヒドロフラン

** ブトキシ基

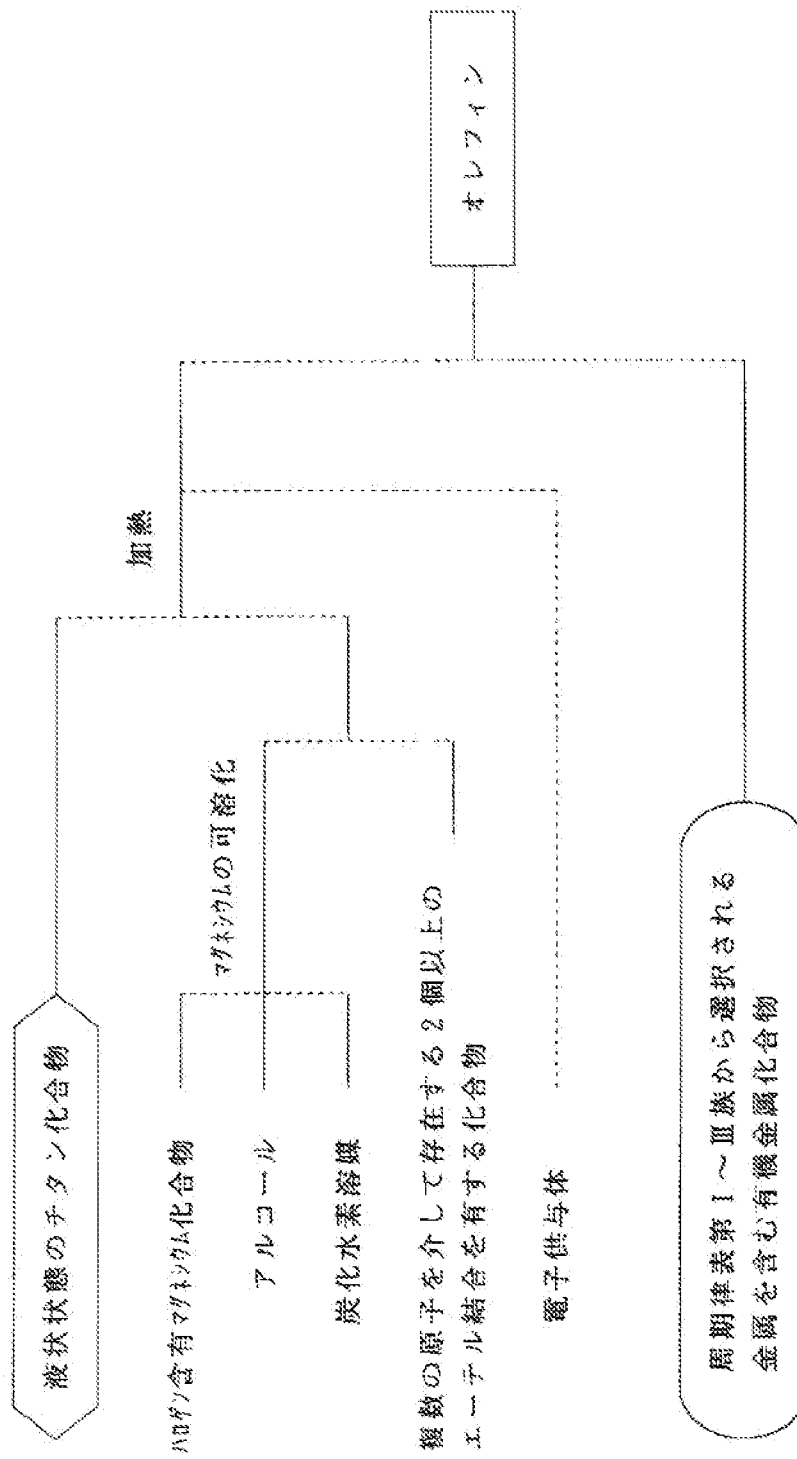
*** ブトキシ基および2-エチルヘキソキシ基

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

【図2】本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】



【図2】

